

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 885 933 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
23.12.1998 Patentblatt 1998/52

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08L 83/08

(21) Anmeldenummer: 98110604.0

(22) Anmeldetag: 10.06.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.06.1997 DE 19725517

(71) Anmelder:  
Hüls Silicone Gesellschaft mit beschränkter  
Haftung  
D-01610 Nünchritz (DE)

(72) Erfinder:  
Scheim, Uwe, Dr. rer. nat.  
01640 Coswig (DE)

(74) Vertreter: Zöllner, Gudrun  
Hüls Silicone GmbH  
D-01610 Nünchritz (DE)

### (54) Alkoxyvernetzende RTVI-Siliconkautschuk-Mischungen

(57) Die Erfindung betrifft alkoxyvernetzende RTV1-Siliconkautschuk-Mischungen auf der Basis von Polydiorganosiloxanen mit Dialkoxyorganosiloxyl-Endgruppen, wobei der Organorest ein substituierter Amidoalkylrest ist.

EP 0 885 933 A1

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen auf der Basis von Polydiorganosiloxanen mit Dialkoxyorganosiloxyl-Endgruppen, wobei der Organorest ein substituierter Amidoalkylrest ist.

Unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vulkanisierende Einkomponenten-Silikonkautschukmischungen (RTV1) sind bekannt. Sie enthalten im allgemeinen ein polymeres, meist lineares Siloxan, eine vernetzend wirkende Verbindung, die leicht hydrolysierbare Gruppen enthalten muß, einen Weichmacher, der meist ein methylterminiertes Polydimethylsiloxan ist, und ggf. weitere Zusätze wie Härtungsbeschleuniger, Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel und Füllstoffe. Die Vulkanisation der Mischungen kann sauer, z. B. bei Anwesenheit von Acetoxysilanen, basisch, z. B. mittels Aminosilanen, oder neutral, z. B. durch Verbindungen, die Oximo- oder Alkoxygruppen aufweisen, erfolgen. Neutral vernetzende RTV1-Systeme werden vor allem dann benötigt, wenn die bei der Aushärtung der Mischungen entstehenden Spaltprodukte den Untergrund nicht beeinflussen sollen, beispielsweise beim Verfugen von Beton oder metallischen Werkstoffen.

Normalerweise wird für die Formulierung von RTV1-Massen ein Polymer mit OH-Gruppen eingesetzt. Diese Verfahrensweise wird zum Beispiel bei acetat-, oxim- und aminvernetzenden Mischungen angewendet. Es ist auch möglich, bei der Herstellung von alkoxyvernetzenden RTV1-Massen die leicht zugänglichen hydroxyterminierten Polydiorganosiloxane einzusetzen. So sind zum Beispiel in EP 384 609 und EP 543 615 mit sehr viel Füllstoff versetzte, methoxyvernetzte Massen beschrieben, die unter Verwendung von OH-terminierten Polydimethylsiloxanen hergestellt wurden. Diese Methode funktioniert aber nur dann, wenn man zunächst das Polymer, den Weichmacher und die Füllstoffe (in diesem Falle eine Kombination aus gefällter und gemahlener Kreide) miteinander mischt und dann anschließend Methyltrimethoxsilan als Vernetzer und den Vernetzungskatalysator zusetzt. Dabei entsteht zunächst ein extrem hochviskoses bis zum Teil sogar gummielastisches Material, das nur unter Verwendung spezieller Mischtechnologien verarbeitet werden kann. Die normalerweise für RTV1-Massen verwendete Mischtechnologie ist nicht verwendbar. Außerdem beschränkt sich diese Verfahrensweise auf hochgefüllte Massen. Für transparente, nur mit hochdisperser Kieselsäure gefüllte Systeme ist sie nicht anwendbar. Es ist bekannt, daß beim Mischen von OH-Endgruppenpolymer mit Kieselsäure ohne Vernetzer eine sehr hochviskose Paste entsteht, die schnell zu einer harten krümeligen Masse verstrammt. Bei der Zugabe von Vernetzer zu einer solchen Mischung geht die Standfestigkeit der Pasten verloren. Hauptsächlich werden aber gerade solche standfesten Massen benötigt. Darüber hinaus ist die vorzeitige Vernetzung von Massen, die nach dem eben beschriebenen Stand der Technik hergestellt werden, nicht zu beherrschen.

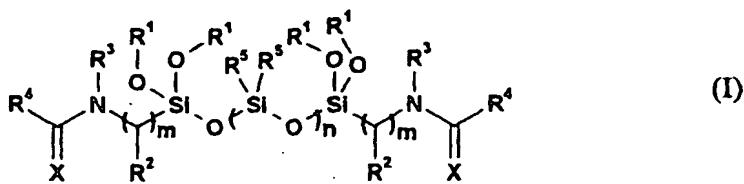
Deswegen werden für alkoxyvernetzende RTV1-Systeme Polymere mit Alkoxyendgruppen eingesetzt. Ihre Herstellung ist bekannt und erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung eines hydroxyterminierten Polydiorganosiloxanes einer bestimmten Viskosität mit Alkoxyilanen in Gegenwart von Katalysatoren (u. a. EP 137 883, EP 304 701, EP 559 045). Während der dabei stattfindenden Kondensation (Abspaltung von Alkohol) wird das gewünschte Polymer gebildet. An die Herstellung des Alkoxyendgruppenpolymers schließt sich dann die Mischungsherstellung an, die jetzt wie oben beschrieben erfolgen kann. Nachteilig ist jedoch bei allen bisher beschriebenen Verfahren, daß nur bei Verwendung von Methoxysilanen ein ausreichender Umsetzungsgrad der OH-Endgruppenpolymere erreicht wird. Verwendet man die bisher bekannten Ethoxysilane zur Herstellung der Polymere wird keine vollständige Umsetzung der OH-Gruppen erreicht. Deshalb kann es bereits beim Herstellen der RTV1-Mischungen oder bei der Lagerung der fertigen Mischungen zur Aushärtung der Massen kommen, d. h. die erhaltenen Produkte sind nicht ausreichend lagerstabil.

Weiterhin ist es wegen der Toxizität des Methanols wünschenswert, alkoxyvernetzende RTV1-Massen herstellen zu können, bei denen nur unbedenkliche Spaltprodukte, wie z. B. Ethanol, entstehen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen bereitzustellen, welche, von Polymeren mit Alkoxy-Endgruppen ausgehend, unter Verwendung der auch für andere RTV1-Massen benutzten Mischtechnologien herstellbar sein sollen. Insbesondere sollen damit transparente, standfeste, alkoxyvernetzende RTV1-Pasten hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung sind alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen, welche enthalten

50 (a) mindestens ein Polydiorganosiloxan mit Dialkoxyorganosiloxyl-Endgruppen der allgemeinen Formel (I)



10 worin R<sup>1</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte Alkyl- und/oder Silylreste, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte, gesättigte und/oder ungesättigte Alkyl- und/oder Arylreste und/oder Wasserstoff, R<sup>3</sup> unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl, Aryl- oder Acylreste oder Wasserstoff, R<sup>4</sup> unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigter Alkyl- oder Arylreste oder Wasserstoff, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl- und/oder Arylreste sowie X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, wobei die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> alicyclische oder heterocyclische Ringe bilden können, n Werte von 20 bis 2000 annimmt und m entweder 1 oder 2 ist,

15 (b) mindestens ein Alkoxy silan und/oder dessen partielle Hydrolysate der allgemeinen Formel (II)



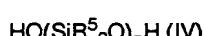
25 worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> sowie X und m die oben angegebene Bedeutung aufweisen, sowie

(c) mindestens ein Organosilan und/oder dessen partielle Hydrolysate der allgemeinen Formel (III)

30 wobei R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweisen und x entweder 0 oder 1 ist.

35 Als Dialkoxyorganosiloxy-Gruppen in der allgemeinen Formel (I) sind 1-(Pyrrolidin-2-on-1-yl)alkyldialkoxy siloxy- und/oder 2-(Pyrrolidin-2-on-1-yl)alkyldialkoxy siloxyreste sowie 1-(N-Methylacetamido)alkyldialkoxy siloxy- und/oder 2-(N-Methylacetamido)alkyldialkoxy siloxyreste bevorzugt.

Das Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (I) kann erhalten werden durch Umsetzung von hydroxyterminierten Polydiorganosiloxanen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R<sup>5</sup> und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen,

mit Alkoxy silanen und/oder deren partiellen Hydrolysaten der allgemeinen Formel (II), ggf in Gegenwart von Katalysatoren, wie NaOH oder KOH, Lithiumverbindungen, Alkalialkoholaten oder Lewisäuren, und bei erhöhter Temperatur.

Die eingesetzten Polydiorganosiloxane der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt. Üblicherweise werden sie entweder durch Polymerisation von cyclischen Siloxanen in Gegenwart stark basischer Katalysatoren und geringer Mengen Wasser oder durch Polykondensation von kurzkettigen linearen Oligomeren mit OH-Endgruppen hergestellt. Bevorzugte Substituenten R<sup>5</sup> sind Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Vinyl- und Trifluorpropylreste. Besonders bevorzugt sind

50 wegen der leichten Verfügbarkeit  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane, bei denen n Werte von 100 bis 1600 annimmt. Obwohl die Verwendung rein linearer Polymere bevorzugt ist, können auch solche Polymere verwendet werden, die Verzweigungsstellen enthalten.

Bei der Herstellung des Polyorganosiloxanes der allgemeinen Formel (I) richtet sich die zu verwendende Menge des Alkoxy silanen der allgemeinen Formel (II) nach dem Gehalt an siliciumgebundenen Hydroxylgruppen des Polydiorganosiloxanes der allgemeinen Formel (IV) und ist vom Fachmann auf die jeweiligen Verhältnisse leicht anzupassen. Vorzugsweise wird das Alkoxy silan in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das als Reaktionspartner verwendete Polydiorganosiloxan eingesetzt, wobei ein Überschuss an Alkoxy silan im Produkt verbleiben oder abgetrennt werden kann.

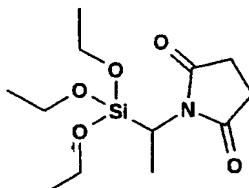
Das Alkoxy silan der allgemeinen Formel (II) ist vorzugsweise in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung, enthalten.

Als Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, bei welchen als Rest  $R^1$  keine Silylgruppe gebunden sind, bzw. deren partielle Hydrolysate. Beispiele dafür sind N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), N-2-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid, N-2-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid oder deren Gemische.

Weiterhin können als Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) die Umsetzungsprodukte von Alkoxy silanen der allgemeinen Formel (II), die keine Silylgruppe enthalten, bzw. von deren partiellen Hydrolysaten mit Organosilanen bzw. deren partiellen Hydrolysaten der allgemeinen Formel (III) eingesetzt werden, beispielsweise N-1-[(Methyldiethoxysiloxy)diethoxysilyl]ethylpyrrolidon-(2). Beispiele für verwendete partielle Hydrolysate von Alkoxy silanen der allgemeinen Formel (II) sind 1,3-Bis(1'-N-Methylacetamidoethyl)-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxan oder 1-N-[(Diethoxymethylsiloxy)diethoxysilyl]ethylpyrrolidon-(2).

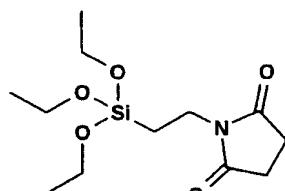
Weitere Beispiele für Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) sind:

15 N-1-(Triethoxysilyl)ethylsuccinimid



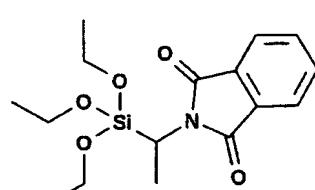
20  $R^1 = CH_2CH_3, R^2 = CH_3, R^3 - R^4 = -CO(CH_2)_2-, X = O, m = 1$

25 N-2-(Triethoxysilyl)ethylsuccinimid



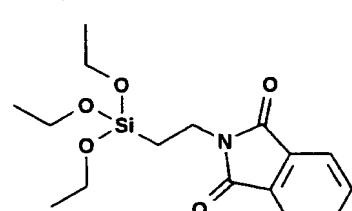
30  $R^1 = CH_2CH_3, R^2 = H, R^3 - R^4 = -CO(CH_2)_2-, X = O, m = 2$

35 N-1-(Triethoxysilyl)ethylphthalimid



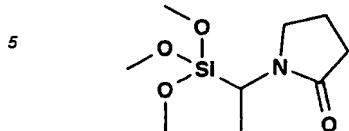
40  $R^1 = CH_2CH_3, R^2 = CH_3, R^3 - R^4 = -COC_6H_4-, X = O, m = 1$

45 N-2-(Triethoxysilyl)ethylphthalimid



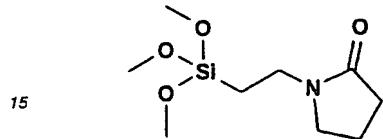
50  $R^1 = CH_2CH_3, R^2 = H, R^3 - R^4 = -COC_6H_4-, X = O, m = 2$

## N-1-(Trimethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2)



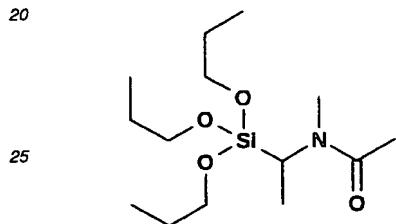
$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 - R^4 = -(CH_2)_3-, X = O, m = 1$

## N-2-(Trimethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2)



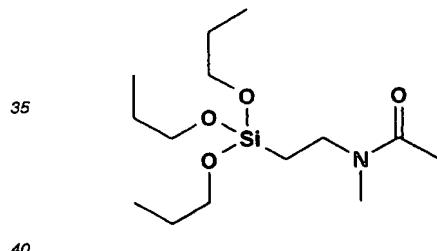
$R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 - R^4 = -(CH_2)_3-, X = O, m = 2$

## N-1-(Tri-n-propoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid



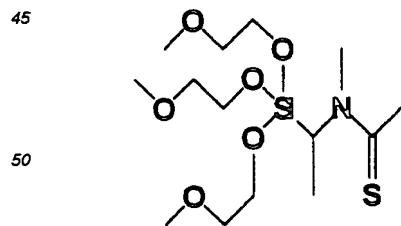
$R^1 = CH_2CH_2CH_3, R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, X = O, m = 1$

## N-2-(Tri-n-propoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid



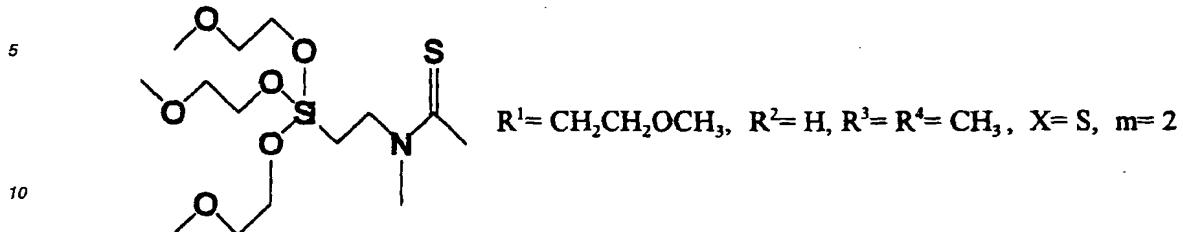
$R^1 = CH_2CH_2CH_3, R^2 = H, R^3 = R^4 = CH_3, X = O, m = 2$

## N-1-(Tris(2-methoxyethoxy)silyl)ethyl-N-methylthioacetamid



$R^1 = CH_2CH_2OCH_3, R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, X = S, m = 1$

## N-2-(Tris(2-methoxyethoxy)silyl)ethyl-N-methylthioacetamid



15 Diese Verbindungen können auch als Gemische eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) werden beispielsweise erhalten durch Addition des entsprechenden Trialkoxysilans an das entsprechende N-vinylsubstituierte Amid.

Das Organosilan und/oder dessen partielles Hydrolysat der allgemeinen Formel (III) ist in der RTV1-Siliconkautschuk-Mischung üblicherweise als Vernetzer bis zu 10 Gew-% enthalten. Beispiele dafür sind Methyltriethoxysilan, 20 Vinyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tetrakis(2-methoxyethoxy)-silan, Tetrakis(2-butoxyethoxy)silan, N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), und N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid bzw. die bei den Synthesen der letzten beiden Produkte entstehenden Gemische der N-1-(Triethoxysilyl)ethyl- und N-2-(Triethoxysilyl)ethylamide. Es können auch beliebige Gemische der erwähnten Verbindungen eingesetzt werden.

Übliche weitere Bestandteile der RTV1-Mischungen sind:

25 (d) bis zu 40 Gew.-% Weichmacher, bevorzugt trimethylsilylterminierte Polydimethylsiloxane mit Viskositäten zwischen 0,05 und 10 Pas. Besonders bevorzugt sind Viskositäten zwischen 0,1 und 1 Pas. Es können jedoch auch methylterminierte Polydimethylsiloxane eingesetzt werden, bei denen einige der Methylgruppen durch andere organische Gruppen wie zum Beispiel Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl ersetzt sind. Obwohl besonders bevorzugt lineare trimethylsilylterminierte Polydimethylsiloxane als Weichmacher eingesetzt werden, können auch solche Verbindungen verwendet werden, die einige Verzweigungsstellen enthalten, die dadurch entstehen, daß in den zur Herstellung der Weichmacher dienenden Ausgangsprodukten kleine Mengen tri- oder tetrafunktioneller Silane enthalten sind. Es ist aber auch möglich anstatt der Siloxane, bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, andere organische Verbindungen, wie z. B. bestimmte aromatenfreie Kohlenwasserstoffgemische, als Weichmacher einzusetzen.

30 (e) 0,01 bis 5 Gew.-% eines Katalysators um eine genügend hohe Vernetzungsgeschwindigkeit zu erreichen. Üblich sind Dialkylzinnverbindungen, wie z. B. Dibutylzinnidilaurat oder - diacetat, bzw. Titanverbindungen, wie Tetrabutyl- oder Tetraisopropyltitannat oder Titanchlorate. Es können auch Katalysatorgemische eingesetzt werden.

35 (f) bis zu 30 Gew.-% verstärkende Füllstoffe und/oder bis zu 60 Gew.-% nichtverstärkende Füllstoffe zur Erzielung bestimmter mechanischer Eigenschaften. Bevorzugte Füllstoffe mit hoher spezifischer Oberfläche sind pyrogene Kieselsäure oder gefülltes Calciumcarbonat. Darüber hinaus können Füllstoffe mit geringer spezifischer Oberfläche als Extender verwendet werden. Bevorzugt ist hierbei gemahlenes Calciumcarbonat.

40 (g) bis zu 2 Gew.-% Haftvermittler, vorzugsweise mit funktionellen Gruppen substituierte Alkoxy silane. Besonders bevorzugt sind 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltriethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan. Es ist auch möglich, ein Gemisch von mit funktionellen Gruppen substituierter Alkoxy silane einzusetzen.

45 (h) weitere Zusätze, in Abhängigkeit vom Verwendungszweck der RTV1-Systeme können beispielsweise sein: Farbpigmente, Fungizide (jeweils bis zu 2 Gew.-%).

50 Die Mischungsherstellung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich nach bekannten Verfahren erfolgen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich aus den alkoxyterminierten Polydiorganosiloxanen (a), den Alkoxy silane (b) und den anderen Bestandteilen (c) bis (h) RTV1-Systeme mischen lassen, ohne daß während der Mischungsherstellung eine vorzeitige Vernetzung eintritt und damit die RTV1-Mischungen unbrauchbar werden. Sowohl transparente, standfeste, als auch hochgefüllte Produkte sind problemlos herstellbar. Die erfindungsgemäßen RTV1-Siliconkautschuk-Mischungen härten mit hoher Geschwindigkeit und klebefrei zu Produkten mit guten mechanischen Eigenschaften aus. Die Lagerstabilität der Mischungen ist ausgezeichnet. Der besondere Vorteil ist, daß man auch Systeme realisieren kann, bei deren Vernetzung nur Spaltprodukte entstehen, die völlig frei vom toxischen Methanol sind.

**Ausführungsbeispiele****Beispiel 1**

5 450g eines  $\alpha,\omega$ -Bis[1'-(Pyrrolidin-2-on-1-yl)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 63.000 mPas, 350 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), 24 g Methyltriethoxysilan, 36 g Bis(ethylacetatoacetato)diisobutyltitanat und 160 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem Silicon-  
10 gummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Beispiel 2**

5 560g eines  $\alpha,\omega$ -Bis[1'-(Pyrrolidin-2-on-1-yl)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 63.000 mPas, 240 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), 24 g Methyltriethoxysilan, 36 g Bis(ethylacetatoacetato)diisobutyltitanat und 100 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem  
15 Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

**Beispiel 3**

5 450g eines  $\alpha,\omega$ -Bis-[1-(N-Methylacetamido)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 67.000 mPas, 350 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid, 24 g Methyltriethoxysilan, 36 g Bis(ethylacetatoacetato)diisobutyltitanat und 160 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem  
25 Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

30

**Beispiel 4**

5 450g eines  $\alpha,\omega$ -Bis-[1-(N-Methylacetamido)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 67.000 mPas, 350 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid, 40 g Methyltriethoxysilan, 30 g Tetraisopropyltitanat und 100 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem  
35 Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Beispiel 5**

40

5 420g eines  $\alpha,\omega$ -Bis[1'-(Pyrrolidin-2-on-1-yl)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 63.000 mPas, 180 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2), 27 g Methyltriethoxysilan, 30 g Bis(ethylacetatoacetato)diisobutyltitanat, 60 g einer pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 150 m<sup>2</sup>/g und 720 g eines mit Sterinsäure beschichteten, gemahlenen Calciumcarbonats wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Beispiel 6**

50

5 Ein Gemisch aus 20,4 g Methyltriethoxysilan und 25,8 g N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid wurde mit 1,9g Wasser in 20 ml Ethanol versetzt. Nach 24 Stunden wurde das gebildete Produkt zusammen mit dem als Lösungsmittel zugesetzten Ethanol abdestilliert. Es verblieben 35,5g eines oligomeren Hydrolysates, das aus 34 Gew.-% Methyltriethoxysilan, 8 Gew.-% N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid, 27 Gew.-% N-1-[Diethoxymethylsiloxy]diethoxysilyl]ethyl-N-methylacetamid, 8 Gew.-% 1,3-Bis(1'-(N-methylacetamido)ethyl-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxan und 23 Gew.-% höheren oligomeren Hydrolyse/Kondensationsprodukten des N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamids bestand. Die Zusammensetzung wurde mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ermittelt. 450g eines  $\alpha,\omega$ -Bis-[1-(N-Methylacetamido)ethyldiethoxysiloxy]polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 67.000 mPas, 350 g eines methylenständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 23 g N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid, 24 g Methyltriethoxysilan, 36 g Bis(ethylacetatoacetato)diisobutyltitanat und 160 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

lendständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 35g des oben beschriebene Oligomerengemisches, 37 g Bis(ethylacetoacetato)diisobutyltitannat und 164 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g wurden in einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt.

5

### Vergleichsbeispiel 7

Um die Kennwerte der in den vorangegangenen Beispielen erhaltenen Massen vergleichen zu können, wurde eine Mischung hergestellt, die die bisher bekannten Rohstoffe enthält, aber methoxyvernetzend ist, d.h. es entsteht bei der Aushärtung eine erhebliche Menge Methanol.

10

1150 g eines methoxyterminierten Polymers, das durch Umsetzung eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 50.000 mPas und Methyltrimethoxsilan in Gegenwart von Zinkacetyleketonat bei 80°C hergestellt wurde, 850 g eines methylenendständigen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 400 g einer mit Hexamethyldisilazan hydrophobierten pyrogenen Kieselsäure mit einer Oberfläche von ca. 200 m<sup>2</sup>/g, 80 g Methyltrimethoxsilan und 30 g Bis(ethylacetoacetato)diisobutyltitannat wurden mit einem Dissolvermischer zu einer standfesten Paste verarbeitet, die unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zu einem Silicongummi vernetzt. Die Kennwerte dieses Produkts sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15

20

Tabelle 1

Kennwert	Methode	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	V.-Bsp. 7
Hautbildungszeit [min]		30	60	25	25	60	20
Zugfestigkeit [MPa]	DIN 53504 S2	1,26	1,04	0,96	0,80	0,95	1,45
Reißdehnung [%]	DIN 53504 S2	650	499	522	400	450	630
Spannung bei 100% Dehnung [MPa]	DIN 53504 S2	0,41	0,36	0,34	0,25	0,47	0,32
Härte [Shore-A]	DIN 53505	23	20	20	12	30	17

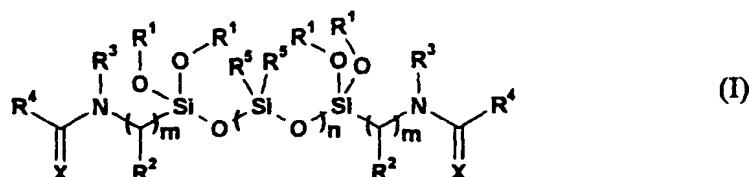
Die Hautbildungszeit wurde sofort nach Herstellung des Produktes gemessen. Die mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Reißdehnung, Spannung bei 100 % Dehnung und Härte) wurden nach 7-tägiger Aushärtung bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit ermittelt.

35

### Patentansprüche

#### 1. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen, enthaltend

40 (a) mindestens ein Polydiorganosiloxan mit Dialkoxyorganosiloxy-Endgruppen der allgemeinen Formel (I)



50

55 worin R<sup>1</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte Alkyl- und/oder Silylreste, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte, gesättigte und/oder ungesättigte Alkyl- und/oder Arylreste und/oder Wasserstoff, R<sup>3</sup> unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aryl- oder Acylreste oder Wasserstoff, R<sup>4</sup> unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigter Alkyl- oder Arylreste oder Wasserstoff, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander unsubstituierte und/oder substituierte Alkyl-, Alkenyl- und/oder Arylreste sowie X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, wobei die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> alicyclische oder heterocyclische Ringe bilden können, n Werte von 20 bis 2000 annimmt und m entweder 1 oder 2 ist.

(b) mindestens ein Alkoxy silan und/oder dessen partielle Hydrolysate der allgemeinen Formel (II)



10 worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> sowie X und m die oben angegebene Bedeutung aufweisen, sowie

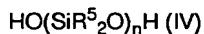
(c) mindestens ein Organosilan und/oder dessen partielle Hydrolysate der allgemeinen Formel (III)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebene Bedeutung aufweisen und x entweder 0 oder 1 ist.

20

2. Alkoxyvernetzende RTV-1-Silikonkautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (I) erhalten wird durch Umsetzung von hydroxyterminierten Polydiorganosiloxanen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R<sup>5</sup> und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen, mit Alkoxy silanen und/oder deren partiellen Hydrolysaten der allgemeinen Formel (II).

30

3. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) Verbindungen eingesetzt werden, bei welchen als Rest R<sup>1</sup> keine Silylgruppe gebunden sind bzw. deren partielle Hydrolysate.

35

4. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxy silan der allgemeinen Formel (II) N-1-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2) oder N-2-(Triethoxysilyl)ethylpyrrolidon-(2) oder deren Gemische eingesetzt werden.

40

5. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxy silan der allgemeinen Formel (II) N-1-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid oder N-2-(Triethoxysilyl)ethyl-N-methylacetamid oder deren Gemische eingesetzt werden.

45

6. Alkoxyvernetzende RTV-1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkoxy silane der allgemeinen Formel (II) Umsetzungsprodukte von Alkoxy silanen der allgemeinen Formel (II), die keine Silylgruppe enthalten, bzw. von deren partiellen Hydrolysaten mit Organosilanen bzw. deren partiellen Hydrolysaten der allgemeinen Formel (III) eingesetzt werden.

50

7. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkoxy silan der allgemeinen Formel (II) N-1-[(Methyldiethoxysiloxy)diethoxysilyl]ethylpyrrolidon-(2) eingesetzt wird.

55

8. Alkoxyvernetzende RTV1-Silikonkautschuk-Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosilane der allgemeinen Formel (III) Organotriethoxysilane und/oder Tetraethoxysilan eingesetzt werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile		
A	US 5 244 938 A (ARAI MASATOSHI ET AL) 14. September 1993 * Anspruch 1 *	1	C08L83/08
A	US 4 460 739 A (ASHBY BRUCE A) 17. Juli 1984 * Anspruch 1 *	1	
A, D	EP 0 304 701 A (GEN ELECTRIC) 1. März 1989 * Ansprüche 14-22 *	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)			
C08L C08G			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
MÜNCHEN	4. August 1998		Hoffmann, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	